

(C) WPI / Thomson

AN - 2000-142551 [13]
 AP - JP19980191008 19980623
 CPY - YUKI-N
 DC - A11 A32
 DCR - [1] 135413 DIS
 DW - 200013
 IC - C08C1/04; C08J9/00; C08J9/30; C08L7/00
 IN - HAYASHI T; SAKAMOTO M
 LNKA- 2000-044538
 MC - A03-B A07-B01 A11-B06C A12-S04A1
 PA - (YUKI-N) YUKIIEGAYA KAGAKU KOGYO KK
 PN - JP2000007708 A 20000111 DW200013
 PR - JP19980191008 19980623
 XIC - C08C-001/04; C08J-009/00; C08J-009/30; C08L-007/00; C08C-001/00
 AB - NOVELTY - The nitrogen content of protein contained in natural rubber latex is reduced and made to 0.05% or less. DETAILED DESCRIPTION - An INDEPENDENT CLAIM is also included for the manufacture of deproteinated natural rubber latex sponge. Reduction of nitrogen content in the natural rubber latex is carried out by foaming followed by gelling and molding.
 - USE :
 Used as raw material for rubber goods.
 - ADVANTAGE :
 Deproteinated natural rubber latex sponge is manufactured easily and prevents allergy.
 ICAI- C08C1/04; C08J9/00; C08J9/30
 ICCI- C08C1/00; C08J9/00
 INW - HAYASHI T; SAKAMOTO M
 IW - DEPROTEINATION NATURAL RUBBER LATEX SPONGE RAW MATERIAL GOODS REDUCE NITROGEN CONTENT
 IWW - DEPROTEINATION NATURAL RUBBER LATEX SPONGE RAW MATERIAL GOODS REDUCE NITROGEN CONTENT
 NC - 1
 NPN - 1
 OPD - 1998-06-23
 PAW - (YUKI-N) YUKIIEGAYA KAGAKU KOGYO KK
 PD - 2000-01-11
 TI - Deproteinated natural rubber latex sponge used as raw material for rubber goods - has reduced nitrogen content
 A01 - [001] 018; R24073 D01 D02 D03 D12 D10 D51 D53 D59 D85 P0599 H0124 B5061 135413; S9999 S1025 S1014; S9999 S1309; M9999 M2073; S9999 S1434; L9999 L2391; L5999 L2073
 - [002] 018; ND07; ND01; N9999 N6086; N9999 N6440; N9999 N6688 N6655; N9999 N6893 N6655; Q9999 Q3165; Q9999 Q9176 Q9165; K9905; S9999 B4488 B4466; K9927

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2000-7708

(P2000-7708A)

(43) 公開日 平成12年1月11日 (2000.1.11)

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テームト* (参考)
C 0 8 C 1/04		C 0 8 C 1/04	4 F 0 7 4
C 0 8 J 9/00	C E Q	C 0 8 J 9/00	C E Q
9/30		9/30	
// C 0 8 L 7:00			

審査請求 未請求 請求項の数 3 F D (全 5 頁)

(21) 出願番号 特願平10-191008

(22) 出願日 平成10年6月23日 (1998.6.23)

(71) 出願人 392003018

雪ヶ谷化学工業株式会社

東京都大田区大森西2丁目17-32

(72) 発明者 坂本 光彦

東京都大田区大森西2丁目17番32号 雪ヶ
谷化学工業株式会社内

(72) 発明者 林 隆行

茨城県稲敷郡新利根町下太田4663番地1
雪ヶ谷化学工業株式会社つくば工場内

(74) 代理人 100075410

弁理士 藤沢 則昭 (外1名)

Fターム(参考) 4F074 AA06 AG03 AH04 BB05 BB27
CB52 CC06Y DA13 DA45

(54) 【発明の名称】 脱蛋白天然ゴムラテックススポンジ及びその製造方法

(57) 【要約】

【課題】 蛋白による接触アレルギーを誘発しない天然ゴムラテックスによるスポンジを提供する。

【解決手段】 天然ゴムラテックスに含まれる蛋白由来の窒素分を低減してその含有量を0.05%以下にした。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 天然ゴムラテックスに含まれる蛋白由来の窒素分を低減してその含有量を0.05%以下にしたことを特徴とする脱蛋白天然ゴムラテックススポンジ。

【請求項2】 蛋白由来の窒素分を低減した天然ゴムラテックスを、気体混合発泡、及びゲル化して成形することを特徴とする脱蛋白天然ゴムラテックススポンジの製造方法。

【請求項3】 蛋白由来の窒素分を低減した天然ゴムラテックスを、気体混合発泡、及びゲル化して成形し、上記蛋白由来の窒素分の含有量を0.05%以下にしたことを特徴とする脱蛋白天然ゴムラテックススポンジの製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】この発明は、蛋白を低減して成形される脱蛋白天然ゴムラテックススポンジ及びその製造方法に関するものである。

【0002】

【従来の技術】従来から、天然ゴムはヘベア樹の樹液として、ゴム分、他、蛋白、水分、脂肪酸、燐脂質等を含んだラテックスとして産出し、これを精製し、天然ゴムラテックス又はゴム分を凝固させゴム製品の原料としている。またこれらの天然ゴムラテックスを原料として発泡成形等によって得られる天然ゴムラテックススポンジは、強靱で弾力があり、また感触もよく安価であるため、化粧用パフやサポーターなど皮膚に直接又は間接に接触する用途のものにも広く使用されている。しかし、この天然ゴムラテックスにはその原料に蛋白が含まれており、この蛋白が上記天然ゴムラテックスから成る製品に接触する者に接触アレルギーを起こす原因と成っている。そこで接触アレルギーの心配のない脱蛋白天然ゴムラテックススポンジの供給が望まれている。これに対し、天然ゴムラテックスから成るラテックススポンジが連続気泡であることから、長時間洗浄してこのラテックススポンジより溶出される蛋白を洗い落とす方法があった。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】しかしながら、この方法ではゴム表面の水溶性の蛋白は洗い落とせるが、ラテックススポンジゴム内部に固着された蛋白は、洗浄に長時間を費やしても、ほとんど落とすことが出来ない。また、経時的に内部の蛋白がブリードし、ゴム表面の蛋白が再び増加する。それ故上記アレルギーを誘発しない程度にまで除去することはできなかった。

【0004】そこでこの発明は、原料ラテックスの段階で、接触アレルギーを誘発しない程度にまで蛋白を低減し、この蛋白を低減した天然ゴムラテックスによって成形したスポンジ及びその製造する方法を提供して上記課題を解決するものである。

【0005】

【課題を解決するための手段】請求項1項の発明は、天然ゴムラテックスに含まれる蛋白由来の窒素分を低減してその含有量を0.05%以下にしたことを特徴とする脱蛋白天然ゴムラテックススポンジとした。

【0006】請求項2項の発明は、蛋白由来の窒素分を低減した天然ゴムラテックスを、気体混合発泡、及びゲル化して成形する脱蛋白天然ゴムラテックススポンジの製造方法とした。

【0007】請求項3項の発明は、蛋白由来の窒素分を低減してその含有量を0.05%以下にした天然ゴムラテックスを、気体混合発泡、及びゲル化して成形する脱蛋白天然ゴムラテックススポンジの製造方法とした。

【0008】

【発明の実施の形態例】この発明に用いられる天然ゴムラテックスは、ヘベア種から採取される天然ゴムラテックスであり、フィールドラテックスまたは、アンモニア処理ラテックスのいずれのものでも使用することが出来る。原料である天然ゴムラテックスを脱蛋白処理する方法としては、この天然ゴムラテックスを①水で希釈した後、遠心分離機にかけて濃縮精製する方法、②蛋白分解酵素を添加して作用させた後、遠心分離機により濃縮精製する方法があり、また③これらを併用する方法とがある。これらの方法により濃縮精製された天然ゴムラテックスを、遠心分離機にかけると、蛋白は下層の集液へ残り、上層のラテックスのクリーム分中の蛋白が少なくなる。この様な濃縮精製を繰り返して、脱蛋白ラテックスを作成する。②の蛋白分解酵素を使用するものとしては、特に限定されるものではないが、細菌由来のアルカリプロテアーゼが好ましい。

【0009】この様にして原料としての天然ゴムラテックスは脱蛋白されるが、蛋白はそれを構成する窒素の含有量から推定されるもので、ここでは上記ラテックスにより成形したスポンジに含まれる原料の蛋白に由来する窒素が、0.05%以下になるようにする。即ち一般に天然ゴムラテックスを蛋白低減した際、ゴム分子に結合した蛋白は、加水分解又は酵素分解されてアミノ酸と成るが、ゴム分子は分子量が100万程度と言われていることから、最も蛋白分が分解された場合でも、当該ゴム分子中には0.0014%程度の窒素分が残存すると考えられる（窒素原子量=14で算出）。

【0010】つまりどんなに窒素除去をしても0.0014%は残るので、この値が窒素除去の最高値となる。またこの数値は、蛋白の接触アレルギーが全く発生しない数値と成り、実際には蛋白の接触アレルギーを起こさない数値まではもう少し余裕がある。さらに窒素分は低いほど好ましいが、工業的な生産面から言っても、上記0.0014%にするには、脱蛋白処理の濃縮精製を相当数回行わなければならない。量産には適さない。

【0011】そこで調査した結果、原料の蛋白に由来す

る窒素分は0.05%程度まで含有されていても、蛋白による接触アレルギーはほぼ発生しないことが分かった。そこで窒素含有率が0.05%以下であれば、この脱蛋白ラテックスにより成形したスポンジに接触した際でも、蛋白の接触アレルギーを起こす恐れがないと推定される。また0.05%にすることは、脱蛋白処理の濃縮精製を2回程度で済み、コスト面でも経済的である。

【0012】そして、この脱蛋白ラテックスにより成形したスポンジに含まれる原料の蛋白に由来する窒素を0.05%以下とするために、上記原料ラテックスの固形分中の窒素含有量が0.08%以下となるように精製する。この様に精製した後、気体混合発泡、及びゲル化してスポンジに成形されるまでに、さらに原料の蛋白に由来する窒素分約0.03%が外部に排出される。それ故、原料ラテックスの段階で窒素含有量が凡そ0.08%より多いとこの脱蛋白ラテックスにより成形したスポンジに含まれる原料の蛋白に由来した窒素が0.05%以下とならず、製品と成ったスポンジに接触した際のアレルギーの発生が心配される。

【0013】また脱蛋白処理された上記天然ラテックスのゴム分の濃度を調整して、この濃度が5%乃至70%となるようにする。このゴム分濃度が5%より低いと発泡成形のゲル化時に収縮が大きくなり、型くずれが起こる。またゴム分濃度を70%以上に濃縮すると、ゴム分の粒子が凝集したクリーム分が凝固し易くなりスポンジ成形が困難となる。さらに脱蛋白天然ゴムラテックスは品質としての安定性を保つ為、アンモニアや界面活性剤を添加することができる。

【0014】この様にして得られた脱蛋白天然ゴムラテックスを、発泡成形することにより、脱蛋白天然ゴムラテックスから成るスポンジを得る。スポンジの製造方法としては、少なくとも架橋剤及び加硫促進剤などのゴム配合剤およびゲル化剤を添加した上記脱蛋白ラテックス組成物に空気を混合し攪拌して発泡、ゲル化させ、加硫を行う。加硫の方法としては蒸気加硫、熱空気加硫などがあげられ、加硫温度は80℃から160℃で行う。

【0015】また架橋剤としては硫黄があげられる。さらに加硫促進剤としては、チアゾール類、ジチオカルバミン酸類、スルフェンアミド類、チオウレア類、グアニジン類、アミン類があげられ、これらのうち1種又は2種以上を混合して使用することができる。これらのうち好ましい例としては、MZ（2-メルカプトベンゾチアゾールの亜鉛塩）、DM（2-ベンゾチアゾリルジスルフィド）、2-メルカプトベンゾチアゾールのナトリウム塩、EZ（ジエチルジチオカルバミン酸亜鉛）、ジエチルチオウレア、H（ヘキサメチレンテトラミン）などが上げられる。

【0016】ゲル化剤としては、金属酸化物、無機塩類、酸、有機酸の塩類などの1種または2種以上があげられ、なかでも酸化亜鉛、硫酸アルミニウム、ケイフッ

化ナトリウム、酢酸アンモニウムがよい。ゲル化剤を混合し発泡したラテックス組成物をゲル化させるには化学的に行う方法と、熱的に行う方法がある。またゲル化調整剤を併用することができ、ゲル化調整剤としてはアルキルアミン類、ノニオン性界面活性剤、カチオン性界面活性剤などが上げられる。さらに必要に応じて上記ゴム配合剤に加えて、老化防止剤、金属不活性剤、紫外線吸収剤、滑剤、可塑剤、充填剤、着色剤、難燃剤、防菌剤、付香剤を配合することができる。

【0017】またさらに原料ラテックスに、合成ゴムラテックスや熱可塑性樹脂エマルジョンやエラストマーエマルジョンを混合することができる。これにより、発泡成形時のゲル化を安定化させたり、物理特性や風合いに変化を持たせることなどができる。ゲル化を安定化させる場合、上記ラテックスやエマルジョンは固形分重量比で5%から25%混合するのが好ましい。これより少ないとゲル化を安定化する効果が少なく、これより多いと天然ゴムラテックススポンジの特性が失われる。また、この用途に使用するラテックスやエマルジョンは粒子径が0.01μmから0.4μmのものが特に効果が高い。また発泡は、上記配合物を配合したラテックス組成物に空気を攪拌混合する事により行う。そして続いて上記の通り加硫を行い、スポンジを洗浄し、乾燥を行い使用用途に適した形状に仕上げる。また加硫後にリーチング処理や酸化漂白処理を行い、スポンジ表面に付着する蛋白や加硫促進剤などを除去することもできる。

【0018】以下、実施例と比較例を用意して、これらを比較する。

第1実施例

天然ゴムのハイアンモニアラテックス（マレーシア製、固形分60%、固形分中の全窒素分0.3%）をゴム分30%となるよう水で希釈し、蛋白分解酵素であるアルカリプロテアーゼ（ナガセ生化学工業社製）、界面活性剤としてドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウムとポリオキシエチレン（9モル）ラウリルエーテルを、その重量比で2/60/38とした蛋白分解処理剤を、濃度1%と成るようにより上記天然ゴムのハイアンモニアラテックスに添加した。

【0019】この天然ゴムのハイアンモニアラテックスを、30℃で24時間静置し、蛋白分解した後、遠心分離機にかけ、上層に分離したクリーム分を水に再分散させた。これにプロテアーゼを含まない上記処理剤を濃度1%となるよう再添加し再度遠心分離機にて分離し、ゴム分濃度60%に調整し、かつアンモニアを添加してpHを11とし、脱蛋白天然ゴムラテックスを得た。このラテックスの固形分中のケルダール法による全窒素分は0.08%であった。

【0020】この脱蛋白天然ゴムラテックスを、pH10と成るようアンモニアを一部除去した。このラテックスの状態で当該ラテックスの固形分100重量部に下記

のゴム配合剤の水分散液を添加し、調理用ハンドミキサーにて空気を混合し発泡し、直径60mmのアルミニウム製円柱状容器に充填し、続いてゲル化した。ゲル化は配合完了後6分にて指触可能となり、発泡した嵩が維持された。この後加熱水蒸気にて110℃、60分間加硫後、容器より取り出し、ゴム弾性のあるスポンジを得た。このスポンジを流水にて吸脱水を繰り返す洗浄を2

配合剤

(ラテックスの固形分100重量部に対する重量部)

硫黄	2.0	
加硫促進剤 MZ	1.5	(窒素分 7.04%)
加硫促進剤 EZ	0.5	(窒素分 7.74%)
老化防止剤 BHT	1.0	(窒素分 0%)
オレイン酸カリウム	2.0	
酸化亜鉛	3.0	
ケイフ化ナトリウム	2.5	

【0022】比較例1

原料ラテックスとして天然ゴムのハイアンモニアラテックスを使用し、脱蛋白処理せずに、第1実施例と同様に発泡成形、ゲル化、洗浄、乾燥を行った。このスポンジの赤外線吸収スペクトルには、3280cm⁻¹の吸収帯が見られた。また全窒素分は、0.30%であった。

【0023】比較例2

原料ラテックスとして天然ゴムのハイアンモニアラテックスを使用し、脱蛋白処理せずに、第1実施例と同様に発泡成形、ゲル化し、但し洗浄を1時間行い、乾燥を行った。このスポンジの赤外線吸収スペクトルには、3280cm⁻¹の吸収帯が見られた。また、全窒素分は、

0分間行い、乾燥し、ラテックススポンジを得た。このスポンジの赤外線吸収スペクトルには、3280cm⁻¹のポリペプチドに特有のN-H伸縮振動による吸収帯が見られなかった。またこのスポンジの全窒素分は、0.16%であった。

【0021】

0.28%であった。

【0024】比較例3

原料ラテックスとして、蛋白とアミノ酸が全く含まれていない合成アクリロニトリルブタジエンゴムラテックス(ニッポールLX531、日本ゼオン社製)を使用し、第1実施例と同様に発泡成形、洗浄、乾燥を行った。このスポンジの赤外線吸収スペクトルには、3280cm⁻¹の吸収帯は見られなかった。また、全窒素含有量は、0.11%であった。但し、オレイン酸カリウムは原料ラテックスに含まれているため、配合剤の中には含まれていない。

【0025】

原料ラテックス		3280cm ⁻¹ の吸収帯の有無	全窒素分 (%)	蛋白由来窒素分 (%)
第1実施例	脱蛋白天然ゴム ラテックス	な し	0.16	0.05
比較例1	天然ゴムラテ ックス	あ り	0.30	0.19
比較例2	天然ゴムラテ ックス	あ り	0.28	0.17
比較例3	合成ゴムラテ ックス	な し	0.11	—

【0026】上記蛋白由来窒素分とは、上記原料ラテックスに含まれる全窒素分から、比較例3の全窒素分をマイナスした値である。即ち第1実施例、比較例1、比較例2は、原料であるラテックスが天然ゴムラテックスであり、これに対して比較例3は合成ゴムラテックスであり、この点のみが異なり、その他の加えられる添加剤は同じである。つまり比較例3の合成ゴムラテックスには、天然ゴムラテックスに由来する窒素分が存在せず、それ故比較例3から検出される窒素分というのは、後に加硫促進剤などの添加物として加えられた中に含まれるものである。

【0027】第1実施例のスポンジでは、窒素を含有するが、加硫促進剤由来のものも含んだ全窒素分は0.16%であった。これは、比較例3の蛋白を全く含まない合成ゴムラテックスから成形したスポンジの全窒素分0.11%に非常に近くなっており、蛋白由来窒素は0.05%であった。また、3280cm⁻¹の赤外線吸収スペクトルはポリペプチドに特有のN-H伸縮振動による吸収帯であるが、第1実施例ではこの吸収が見られないことから、加硫促進剤以外の窒素分は蛋白分解時の分解生成物のアミノ酸の窒素であることがわかった。これは、蛋白接触アレルギーの直接の原因物質がほとんど

含まれないことを示している。

【0028】一方、比較例1の脱蛋白処理なしの天然ゴムラテックスから成形したスポンジでは、窒素分が0.30%、蛋白由来窒素0.19%と多く、原料の蛋白が残存していることがわかる。また洗浄工程を非常に念入りに行った比較例2では、全窒素は0.28%、蛋白由来窒素0.17%まで減少しているものの、かなりの蛋白が残っていることがわかる。また、比較例1及び2では 3280 cm^{-1} の赤外線吸収スペクトルがみられることから、加硫促進剤以外の窒素分として蛋白が含まれていることがわかる。この様に第1実施例と比較例1乃至3を比較すると、第1実施例の天然ゴムラテックスから成形されたスポンジの蛋白由来窒素は0.05%であり、このスポンジでは、蛋白の接触アレルギーの発生を防ぐことができた。

【0029】さらに第1実施例において、発泡成形をより円滑かつ確実に行うために、第1実施例における脱蛋白した原料ラテックスの状態の際に、合成ゴムであるアクリロニトリルブタジエンゴムラテックス（ニッポールLX531）を固形分重量比で5%となるように添加する。その他は第1実施例と同様にして発泡成形、ゲル化等を行う。この結果、第1実施例では指触可能となるゲ

ル化に6分を要したが、ここでは4分であった。そして成形された気泡状態は非常に細かく均一であり、発泡成形を確実に行うことができた。なおオレイン酸カリウムの配合量は天然ゴム100重量部当たり2.0重量部とした。

【0030】

【発明の効果】請求項1項の発明によれば、天然ゴムラテックスに含まれる蛋白由来の窒素分を低減してその含有量を0.05%以下にしているの、蛋白接触アレルギーを確実に防ぐことができる。

【0031】請求項2項の発明によれば、原料ラテックスの段階で、高度に蛋白を低減して天然ゴムラテックスから成るスポンジを成形するので、蛋白接触アレルギーを確実に防ぐことができ、従来の念入りの洗浄でも蛋白が低減できなかったものに比べ、脱蛋白ラテックススポンジを容易にかつ確実に製造できる。

【0032】請求項3項の発明によれば、請求項2項の発明の効果に加え、窒素の含有量を0.05%以下としているので、脱蛋白処理が工業上容易でかつ原料ラテックスに含有した蛋白による接触アレルギーの発生をより確実に防ぐことができる。